

Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers

Beschreibung

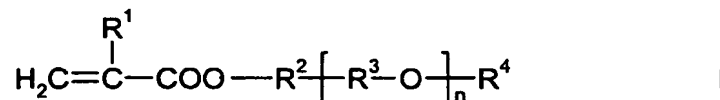
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

(a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,

(b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und

(c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkylen;

R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylenreste;

R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers.

Außerdem betrifft die Erfindung Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler, welche diese Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz enthalten, sowie Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler, welche die Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

Bei der maschinellen Geschirrspülreinigung soll das Spülgut in rückstandsfrei gereinigtem Zustand mit makellos glänzender Oberfläche anfallen. Das Spülgut soll dabei nicht

nur völlig von Speiseresten gereinigt sein sondern soll auch keine weißlichen Flecken aufweisen, die aufgrund der Anwesenheit von Kalk oder anderen anorganischen und organischen Salzen bei der Eintrocknung von Wassertropfen entstehen.

- 5 Aus diesem Grund setzt man schon seit längerem Klarspüler ein. Der Klarspüler wird dabei im Klarspülgang nach Durchlaufen des üblicherweise aus einem Vorspülgang und einem von Zwischenspülgängen unterbrochenen Hauptspülgang bestehenden Reinigungsprogramms automatisch aus einem Dosiertank in den Innenraum der Geschirrspülmaschine abgegeben und sorgt dafür, daß das Wasser während Klarspül- und Trocknungsgang flächig und möglichst vollständig vom Spülgut abfließt und die Spülgutoberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

- 15 Bei den im Markt eingeführten sogenannten "2in1"-Reinigern sind Klarspültenside bereits in die Reinigerformulierung integriert, so daß das zusätzliche Dosieren eines Klarspülmittels unterbleiben kann.

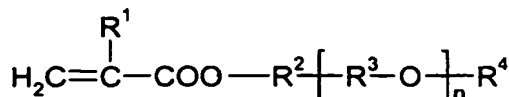
- 20 Moderne maschinelle "3in1"-Reiniger vereinen die drei Funktionen des Reinigens, des Klarspülens und der Wasserenthärtung in einer einzigen Reinigerformulierung, so daß für den Verbraucher auch das Nachfüllen von Salz bei Wasserhärten von 1 bis 3 überflüssig wird. Zur Bindung der härtebildenden Calcium- und Magnesiumionen wird diesen Reinigern üblicherweise Natriumtripolyphosphat zugesetzt. Hieraus resultieren aber wiederum Calcium- und Magnesiumphosphatbeläge auf dem Spülgut.

- 25 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Additive bereitzustellen, die sich bei der Anwendung im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers durch ihre belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

- 30 Demgemäß wurde die Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

- (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
 35 (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure

und



I

3

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

R³ gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C₂-C₄-Alkylreste;

R⁴ unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl;

n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers gefunden.

Außerdem wurden Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler gefunden, die diese Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.

Weiterhin wurden Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler gefunden, die diese Copolymere als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

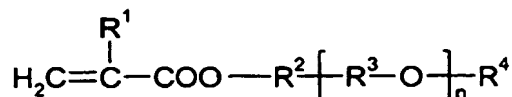
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere werden in der nicht vorveröffentlichten DE-A-102 25 594 als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylendioxeinheiten enthaltenden Copolymere enthalten als einpolymerisierte Komponenten (a) und (b) Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und/oder wasserlösliche Salze dieser Säuren, insbesondere die Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze, und Ammoniumsalze.

Der Anteil Acrylsäure (a) an den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren beträgt 50 bis 93 mol-%, bevorzugt 65 bis 85 mol-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 mol-%.

Methacrylsäure (b) ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymeren zu 5 bis 30 mol-%, vorzugsweise zu 10 bis 25 mol-% und vor allem zu 15 bis 25 mol-% enthalten.

Die Copolymere enthalten als Komponente (c) nichtionische Monomere der Formel I



I

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5 R^1 Wasserstoff oder bevorzugt Methyl;
 R^2 unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkylen oder bevorzugt eine chemische
 Bindung;
 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylenreste, vor
 allem C_2 - C_3 -Alkylenreste, insbesondere Ethylen;
 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_2 -Alkyl;
10 n 3 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30.

Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere II seien genannt: Methoxypoly-
ethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybuty-
lenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Etho-
15 xypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypoly-
butylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat,
wobei Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat und Methoxypolypropylenglykol(meth)-
acrylat bevorzugt sind und Methoxypolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt
ist.

20 Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem
10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Der Anteil der nichtionischen Monomere (c) an den erfindungsgemäß zu verwenden-
25 den Copolymeren beträgt 2 bis 20 mol-%, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% und vor allem
5 bis 10 mol-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere haben in der Regel ein mittleres
Molekulargewicht M_w von 3 000 bis 50 000, bevorzugt von 10 000 bis 30 000 und be-
30 sonders bevorzugt von 15 000 bis 25 000.

Der K-Wert der Copolymere liegt üblicherweise bei 15 bis 40, insbesondere bei 20 bis
35 35, vor allem bei 27 bis 30 (gemessen in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25°C,
nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 (1932)).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können durch radikalische Poly-
merisation der Monomere hergestellt werden. Dabei kann nach allen bekannten radi-
kalischen Polymerisationsverfahren gearbeitet werden. Neben der Polymerisation in
Substanz sind insbesondere die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emul-
40 sionspolymerisation zu nennen, wobei die Lösungspolymerisation bevorzugt ist.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann jedoch auch in alkoholischen Lösungsmitteln, insbesondere C₁-C₄-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser vorgenommen werden.

5

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer
10 Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für geeignete thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dide-
15 canoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid.
20

Diese Initiatoren können in Kombination mit reduzierenden Verbindungen als Starter/Regler-Systeme zum Einsatz kommen. Als Beispiele für derartige reduzierende Verbindungen seien phosphorhaltige Verbindungen, wie phosphorige Säure, Hypo-
25 phosphite und Phosphinate, schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumhydrogensulfit, Natriumsulfit und Natriumformaldehydsulfoxilat, sowie Hydrazin genannt.

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoin-
ether, Benzyldialkylketone und deren Derivate.
30

Vorzugsweise werden thermische Initiatoren eingesetzt, wobei anorganische Peroxoverbindungen, insbesondere Natriumperoxodisulfat (Natriumpersulfat), bevorzugt sind. Besonders vorteilhaft kommen die Peroxoverbindungen in Kombination mit schwefelhaltigen Reduktionsmitteln, insbesondere Natriumhydrogensulfit, als Redoxinitiator-
35 system zum Einsatz. Bei Verwendung dieses Starter/Regler-Systems werden Copolymere erhalten, die als Endgruppen -SO₃⁻ Na⁺ und/oder -SO₄⁻ Na⁺ enthalten und sich durch besondere belagsinhibierende Wirkung auszeichnen.

Alternativ können auch phosphorhaltige Starter/Regler-Systeme verwendet werden,
40 z.B. Hypophosphite/Phosphinate.

Die Mengen Photoinitiator bzw. Starter/Regler-System sind auf die jeweils verwendeten Substanzen abzustimmen. Wird beispielsweise das bevorzugte System Peroxodisulfat/Hydrogensulfit verwendet, so werden üblicherweise 2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Peroxodisulfat und in der Regel 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Hydrogensulfit, jeweils bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c), eingesetzt.

Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere (a), (b) und (c).

Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 80 bis 120°C.

Die Polymerisation kann unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird sie jedoch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können die Monomere (a), (b) und (c) als solche eingesetzt werden, es können jedoch auch Reaktionsmischungen zum Einsatz kommen, die bei der Herstellung der Monomere (c) anfallen. So kann beispielsweise anstelle von Methoxypolyethylenglykolmethacrylat das bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether mit einem Überschuß Methacrylsäure anfallende Monomergemisch verwendet werden. Vorteilhaft kann die Veresterung auch in situ im Polymerisationsgemisch durchgeführt werden, indem (1) Acrylsäure, (2) ein Gemisch von Methacrylsäure und Polyethylenglykolmonomethylether und (3) Radikalstarter parallel zusammengegeben werden. Gegebenenfalls kann dabei ein für die Veresterung notwendiger Katalysator, wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zusätzlich eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere können auch durch polymeranaloge Reaktion, z.B. durch Umsetzung eines Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymers mit Polyalkylenglykolmonoalkylether, hergestellt werden. Bevorzugt ist jedoch die radikalische Copolymerisation der Monomere.

Wenn für die Anwendung gewünscht, können die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden carbonsäuregruppenhaltigen Copolymere anfallenden wäßrigen Lösungen durch Zugabe von Base, insbesondere von Natronlauge, neutralisiert

oder teilneutralisiert, d.h. auf einen pH-Wert im Bereich von 4 - 8, vorzugsweise 4,5 - 7,5, eingestellt, werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere zeichnen sich durch ihre hervorragende belagsinhibierende Wirkung beim Einsatz im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers aus.

Sie wirken dabei sowohl gegenüber anorganischen als auch organischen Belägen inhibierend. Insbesondere seien Beläge, die von den durch den "Carry-Over-Effect" in den Klarspülgang verschleppten Bestandteilen der Reinigerformulierung hervorgerufen werden, wie Beläge von Calcium- und Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumsilikat und Calcium- und Magnesiumphosphonat, und Beläge, die aus den Schmutzbestandteilen der Spülflotte stammen, wie Fett-, Eiweiß- und Stärkebeläge, genannt. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymere verbessern durch ihre belagsinhibierende Wirkung das Reinigungsergebnis nachhaltig. Zusätzlich begünstigen sie bereits in geringen Konzentrationen das Abfließen des Wassers vom Spülgut, so daß der Anteil an Klarspültensiden im Geschirrspülmittel reduziert werden kann. Dementsprechend werden besonders klare Gläser und hochglänzende Metallbesteckteile erhalten, insbesondere auch dann, wenn der Geschirrspüler ohne Regeneriersalz zur Wasserenthärtung betrieben wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können direkt in Form der bei der Herstellung anfallenden wäßrigen Lösungen sowie auch in getrockneter, z.B. durch Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung erhaltener Form zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können vorteilhaft insbesondere folgendermaßen zur Anwendung kommen:

- 30 - Gelöst in einer Klarspülmittelformulierung, die in der Geschirrspülmaschine zu Beginn des Klarspülgangs automatisch dosiert wird.
- Formuliert in den Klarspülkern einer Geschirrspülmitteltablette, aus dem sie gezielt im Klarspülgang freigesetzt werden.
- 35 - Als nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhaltener Feststoff, der zusätzlich mit einer unter den Klarspülbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Restkonzentration an Reinigungsmittelkomponenten im Klarspülgang) löslichen Beschichtung versehen ist oder in eine unter diesen Bedingungen lösliche Matrix eingebaut ist, zusammen mit dem Reinigungsmittel in die Maschine eingebracht
- 40 und erst im Klarspülgang freigesetzt wird.

Als Beschichtungsmaterial eignet sich hierfür z.B. durch unvollständige Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellter Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad von in der Regel 88 bis 98%, bevorzugt 89 bis 95%, besonders bevorzugt 91 bis 92%).

- 5 Als Matrixmaterial sind beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate und Mischungen dieser Materialien geeignet.

Beispiele

10

A) Herstellung

Beispiel 1

- 15 In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 619 g destilliertem Wasser und 2,2 g phosphoriger Säure unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 100°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) ein Gemisch aus 123,3 g Acrylsäure und 368,5 g destilliertem Wasser, (2) eine Mischung von 18,4 g Natriumperoxodisulfat und 164,6 g destilliertem Wasser, (3) eine
20 Mischung aus 72,0 g Wasser, 49,1 g Methacrylsäure und 166,9 g Methoxypolyethylenglykolmethacrylat ($M_w = 1100$) und (4) 46 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei 100°C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 190 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

25

Es wurde eine leicht gelbliche, klare Lösung eines Copolymers mit einem Feststoffgehalt von 25,7 Gew.-% und einem K-Wert von 27,2 (1 gew.-%ige wäßrige Lösung, 25°C) erhalten.

- 30 B) Anwendung bei der maschinellen Geschirreinigung

B1) Simulierung einer 3in 1-Geschirrspülformulierung mit zusätzlicher Copolymerfreisetzung im Klarspülgang

- 35 Zur Prüfung seiner Klarspülwirkung wurde das erfindungsgemäße Copolymer zusammen mit einer handelsüblichen 3in1-Geschirrspülformulierung in Tablettenform (Somat) eingesetzt, wobei das Copolymer erst im Klarspülgang zugesetzt wurde, um eine verzögerte Freisetzung von weiterem Copolymer zu simulieren.
- 40 Die Prüfung wurde bei den folgenden Spülbedingungen mit Zusatz von IKW-Ballastschutz (SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 14/98, S. 1029) im Hauptspülgang und zu-

sätzlich zum Copolymer im Klarspülgang vorgenommen. Zusätzlich wurden weder Regeneratsalz noch Klarspülformulierung eingesetzt.

Spülbedingungen:

- 5 Geschirrspüler: Miele G 686 SC
 Spülgänge: 1 Spülgang 55°C Normal (ohne Vorspülen)
 Spülgut: Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock); Gläser (Willy Becher, 0.3 l); schwarze KS-Teller, schwarze Dessertteller; EMSA Superline – Box (Deckel PE blau, PP Dose transparent)
 10 Geschirrspülmittel: Somat 3 in 1
 Ballastschmutz: 50 g im Hauptspülgang; 2 g im Klarspülgang
 Copolymer: 210 mg im Klarspülgang
 Klarspültemperatur: 65°C
 15 Wasserhärte: 21°dH

Nach Ende des Spülgangs wurde die Tür geöffnet und das Geschirr bei geöffneter Maschinentür 60 min trocknen gelassen. Die Bewertung des Spülguts erfolgte im Anschluß durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung einer Notenskala von 0 (sehr schlecht, sehr starke Bildung von getrockneten Tropfen (Spotting), d.h. mehr als 50% der Oberfläche mit Spots belegt, sehr starke Bildung von flächigen Belägen (Filming)) bis 4 (sehr gut, keine Spots, kein Filming).

- 25 Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei zum Vergleich die Ergebnisse ohne Zusatz von Copolymer aufgeführt sind.

Tabelle 1

Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)		
	Messer, Gläser, Keramikteller		Kunststoffteile
	Spotting	Filming	Spotting
1	2,2	2,6	1,2
-	1,8	2,0	0,8

B2) Anwendung in einer Klarspülformulierung

Zur Prüfung der Klarspülwirkung im Klarspüler wurde das Copolymer direkt der Klarspülformulierung zugefügt. Die Prüfung wurde unter den unten angegebenen Bedingungen unter Zugabe von IKW-Ballastschmutz in Haupt- und Klarspülgang durchgeführt.

Als Reiniger wurde die folgende Formulierung verwendet:

10	50 Gew.-%	Natriumtripolyphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
	27 Gew.-%	Natriumcarbonat
	3 Gew.-%	Natriumdisilikat ($x \text{Na}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2$; $x/y = 2,65$; 80 gew.-%ig)
	6 Gew.-%	Natriumpercarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$)
	2 Gew.-%	Tetraacetylenylendiamin (TAED)
15	2 Gew.-%	schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten
	3 Gew.-%	Natriumchlorid
	5 Gew.-%	Natriumsulfat
	2 Gew.-%	Polyacrylsäure-Natriumsalz (M_w 8 000)

20

Das Copolymer wurde in der folgenden Klarspülformulierung eingesetzt:

	20 Gew.-%	schaumarmes nichtionisches Tensid auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten
25	10 Gew.-%	Natriumcumolsulfonat (40 gew.-%ig)
	5 Gew.-%	Isopropanol
	4 Gew.-%	Copolymer (Aktivsubstanz)
	61 Gew.-%	Wasser

30 Es wurden folgende Spülbedingungen verwendet:

	Geschirrspüler:	Miele G 686 SC
	Spülgänge:	1 Spülgang 55°C Normal (ohne Vorspülen)
35	Spülgut:	Messer (WMF Tafelmesser Berlin, Monoblock); Gläser (Willy Becher, 0.3 l); schwarze KS-Teller, schwarze Dessertteller; EMSA Superline – Box (Deckel PE blau, PP Dose transparent)
	Geschirrspülmittel:	21 g
	Ballastschmutz:	50 g im Hauptspülgang; 2 g im Klarspülgang
40	Klarspültemperatur:	65°C
	Klarspülerdosierung:	1 g
	Wasserhärte:	3°dH

11

Nach Ende des Spülgangs wurde die Tür geöffnet und das Geschirr bei geöffneter Maschinentür 60 min trocknen gelassen. Die Bewertung des Spülguts erfolgte im Anschluß durch visuelle Abmusterung in einem schwarz lackierten Leuchtkasten mit Halogenspot und Lochblende unter Verwendung der oben beschriebenen Notenskala von 0 bis 4.

Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei zum Vergleich die Ergebnisse ohne Zusatz von Copolymer aufgeführt sind.

10 Tabelle 2

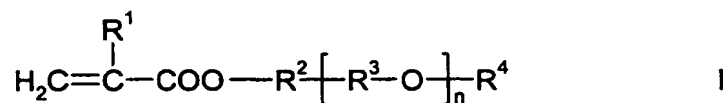
Copolymer aus Bsp.	Bewertung (Note)	
	Messer, Gläser, Keramikteller	Kunststoffteile
	Spotting	Spotting
1	2,2	1,7
-	2,0	1,4

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkylenoxideinheiten enthaltenden Copolymeren, die

- 5 (a) 50 bis 93 mol-% Acrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Acrylsäure,
- (b) 5 bis 30 mol-% Methacrylsäure und/oder eines wasserlöslichen Salzes der Methacrylsäure
- 10 und

- (c) 2 bis 20 mol-% mindestens eines nichtionischen Monomers der Formel I



15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 20 R^1 Wasserstoff oder Methyl;
 R^2 eine chemische Bindung oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;
 R^3 gleiche oder verschiedene unverzweigte oder verzweigte C_2 - C_4 -Alkylreste;
 R^4 unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl;
 25 n 3 bis 50,

statistisch oder blockweise einpolymerisiert enthalten, als belagsinhibierende Additive im Klarspülgang des maschinellen Geschirrspülers.

- 30 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere 65 bis 85 mol-% der Komponente (a), 10 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 15 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.
- 35 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere 65 bis 75 mol-% der Komponente (a), 15 bis 25 mol-% der Komponente (b) und 5 bis 10 mol-% der Komponente (c) einpolymerisiert enthalten.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der
5 R¹ Methyl, R² eine chemische Bindung, R³ C₂-C₃-Alkylen, R⁴ C₁-C₂-Alkyl und n 5 bis 40 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Komponente (c) ein nichtionisches Monomer der Formel I, in der
10 R¹ Methyl, R² eine chemische Bindung, R³ Ethylen, R⁴ Methyl und n 10 bis 30 bedeuten, einpolymerisiert enthalten.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als Endgruppen -SO₃⁻ Na⁺ und/oder -SO₄⁻ Na⁺ enthalten.
- 15 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymere in Klarspülmitteln für maschinelle Geschirrspüler einsetzt.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymere in den Klarspülkern einer Reinigertablette für maschinelle Ge-
20 schirrspüler einformuliert einsetzt.
9. Klarspülmittel für maschinelle Geschirrspüler, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als belagsinhibierenden Zusatz enthalten.
- 25 10. Reinigertabletten für maschinelle Geschirrspüler, die Copolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als belagsinhibierenden Zusatz in den Klarspülkern einformuliert enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP2004/011994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D3/37 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, L, X	WO 03/104373 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; BAUM, PIA; MICHL, KATHRIN; WEINGART, FRANZ; N) 18 December 2003 (2003-12-18) page 8, line 6 - line 26 page 10, line 5 - line 35 claims 1-8	1-10
P, X	& DE 102 25 594 A1 (BASF AG) 18 December 2003 (2003-12-18) cited in the application the whole document	1-10
Y	EP 1 300 426 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 9 April 2003 (2003-04-09) paragraphs '0013!', '0213! - '0215!, '0341!; claims 9-16, 18; example 45; tables 18, 20	1-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2005

Date of mailing of the international search report

14/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ial Application No
PCT/EP2004/011994

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 100 32 612 A1 (HENKEL KGAA) 14 February 2002 (2002-02-14) claims 2,21 -----	1-10
A	DE 43 21 430 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 5 January 1995 (1995-01-05) claims 1-10 page 5, line 42 - page 6, line 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No
EP2004/011994

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03104373	A	18-12-2003	DE 10225594 A1 WO 03104373 A1	18-12-2003 18-12-2003
DE 10225594	A1	18-12-2003	WO 03104373 A1	18-12-2003
EP 1300426	A	09-04-2003	CN 1417240 A EP 1300426 A1 JP 2004075971 A US 2003158361 A1 JP 2004075977 A	14-05-2003 09-04-2003 11-03-2004 21-08-2003 11-03-2004
DE 10032612	A1	14-02-2002	DE 10145925 A1 AU 8756601 A DE 10050622 A1 DE 20019913 U1 WO 0204583 A1 EP 1299513 A1 US 2003158064 A1	05-12-2002 21-01-2002 02-05-2002 29-03-2001 17-01-2002 09-04-2003 21-08-2003
DE 4321430	A1	05-01-1995	CA 2166186 A1 CZ 9503423 A3 WO 9500623 A1 EP 0706557 A1 HU 73202 A2 PL 312472 A1	05-01-1995 12-06-1996 05-01-1995 17-04-1996 28-06-1996 29-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int nales Aktenzeichen
PCT/EP2004/011994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C1103/37 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,L, X	WO 03/104373 A (BASF AKTIENGESellschaft; BAUM, PIA; MICHL, KATHRIN; WEINGART, FRANZ; N) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) Seite 8, Zeile 6 - Zeile 26 Seite 10, Zeile 5 - Zeile 35 Ansprüche 1-8	1-10
P,X	& DE 102 25 594 A1 (BASF AG) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	EP 1 300 426 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 9. April 2003 (2003-04-09) Absätze '0013!', '0213!' - '0215!', '0341!'; Ansprüche 9-16,18; Beispiel 45; Tabellen 18,20 ----- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ☐ nationales Aktenzeichen
 PCT/EP2004/011994

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 100 32 612 A1 (HENKEL KGAA) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Ansprüche 2,21 -----	1-10
A	DE 43 21 430 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 5. Januar 1995 (1995-01-05) Ansprüche 1-10 Seite 5, Zeile 42 - Seite 6, Zeile 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
FL 1 / EP2004/011994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03104373	A	18-12-2003	DE	10225594 A1		18-12-2003
			WO	03104373 A1		18-12-2003
DE 10225594	A1	18-12-2003	WO	03104373 A1		18-12-2003
EP 1300426	A	09-04-2003	CN	1417240 A		14-05-2003
			EP	1300426 A1		09-04-2003
			JP	2004075971 A		11-03-2004
			US	2003158361 A1		21-08-2003
			JP	2004075977 A		11-03-2004
DE 10032612	A1	14-02-2002	DE	10145925 A1		05-12-2002
			AU	8756601 A		21-01-2002
			DE	10050622 A1		02-05-2002
			DE	20019913 U1		29-03-2001
			WO	0204583 A1		17-01-2002
			EP	1299513 A1		09-04-2003
			US	2003158064 A1		21-08-2003
DE 4321430	A1	05-01-1995	CA	2166186 A1		05-01-1995
			CZ	9503423 A3		12-06-1996
			WO	9500623 A1		05-01-1995
			EP	0706557 A1		17-04-1996
			HU	73202 A2		28-06-1996
			PL	312472 A1		29-04-1996